

**И. В. Куксгаузен^{*}, И. В. Киреева, Ю. И. Чумляков, Д. А. Куксгаузен,
З. В. Победенная**

Сибирский физико-технический университет Томского государственного университета,
г. Томск

^{*}*irbas@sibmail.com*

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА CoNiGa

На [001]-монокристаллах $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат, %) установлено, что выделение частиц γ' -фазы размером 3–5 нм после старения 623 К в течение 15 минут приводит к снижению температуры начала прямого мартенситного превращения на 150 К, уменьшению величины обратимой деформации в 2 раза, увеличению величин термического и механического гистерезисов в 1.5–3 раза и расширению температурного интервала проявления сверхэластичности на 80 К.

Ключевые слова: термоупругое мартенситное превращение, монокристалл, эффект памяти формы, сверхэластичность, дисперсные частицы.

***I. V. Kuksgauzen, I. V. Kireeva, Yu. I. Chumlyakov, D. A. Kuksgauzen,
Z. V. Pobedennaya***

EFFECT OF AGING ON FUNCTIONAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS CONIGA ALLOY

On [001]-oriented $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (at,%) single crystals it was established that presipitation of γ' -phase particles in size of 3–5 nm after aging of 623 K for 15 minutes leads to a decrease in the start martensitic transformation temperature by 150 K, a decrease in the reversible strain in 2 times, an increase in the values of thermal and stress hysteresis in 1.5–3 times, and an expansion of the temperature range of the superelasticity on 80 K.

Keywords: thermoelastic martensitic transformation, single crystal, shape memory effect, superelasticity, dispersed particles.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния наноразмерных дисперсных частиц γ' -фазы на развитие термоупругого B2-L1₀ мартенситного превращения (МП) при охлаждении/нагреве и под нагрузкой в [001]-монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат, %) при деформации сжатием. Использование для исследования монокристаллов позволит исключить влияние границ зерен на развитие МП, неоднородное распределение дисперсных частиц по границам зерен и в чистом виде установить их роль в формировании функциональных свойств – эффекта

памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ). Детали получения монокристаллов и методики эксперимента изложены в [1, 2].

Исследования проводили в следующих структурных состояниях: после отжига при $T = 1433$ К в течение 30 минут с последующей закалкой в воду (I), после дополнительного старения при $T = 623$ К, в течение 15 минут в свободном состоянии (II) и под сжимающей нагрузкой равной 150 МПа (III). Для проведения исследований выбраны кристаллы, ориентированные вдоль [001]-направления, в которых при B2-L1₀ МП теоретическая величина деформации решетки $|\epsilon_0|$ при сжатии имеет максимальное значение и равна 4.5 % [3].

Электронно-микроскопически установлено, что после закалки при $T = 1433$ К, 30 мин сплав находится в однофазном состоянии и при комнатной температуре имеет B2 кристаллическую структуру. После старения при $T = 623$ К в течение 15 мин выделяются частицы γ' -фазы с упорядоченной по типу L1₂ ГЦК структурой. Частицы имеют сферическую форму размером 3–5 нм, объемная доля f которых составляет 10–12 %.

Результаты исследования ЭПФ в эксперименте при охлаждении/нагреве под нагрузкой и СЭ в цикле нагрузка/разгрузка при постоянной температуре для I–III монокристаллов сплава Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ представлены на рис. 1–3 и в таблице.

Из рис. 1 видно, что, во-первых, выделение частиц γ' -фазы приводит к понижению температуры начала прямого МП при охлаждении под нагрузкой M_s^σ на ~ 150 К относительно состояния I, где $M_s^\sigma = 263 (\pm 2)$ К. В состоянии III температура M_s^σ на $29 (\pm 2)$ К выше, чем в состоянии II. Во-вторых, величина температурного гистерезиса ΔT^σ , определенная на середине $\epsilon(T)$ кривой, в однофазных кристаллах при $|\sigma_{\text{внеш}}| = 2.5$ МПа равна $25 (\pm 2)$ К. В состаренных кристаллах ΔT^σ увеличивается по сравнению с состоянием I: в состоянии II при $|\sigma_{\text{внеш}}| = 10$ МПа $\Delta T^\sigma = 90 (\pm 2)$ К, в состоянии III при $|\sigma_{\text{внеш}}| = 2.5$ МПа $\Delta T^\sigma = 62 (\pm 2)$ К. С ростом $|\sigma_{\text{внеш}}|$ величина ΔT^σ уменьшается не зависимо от условия старения (рис. 2, а).

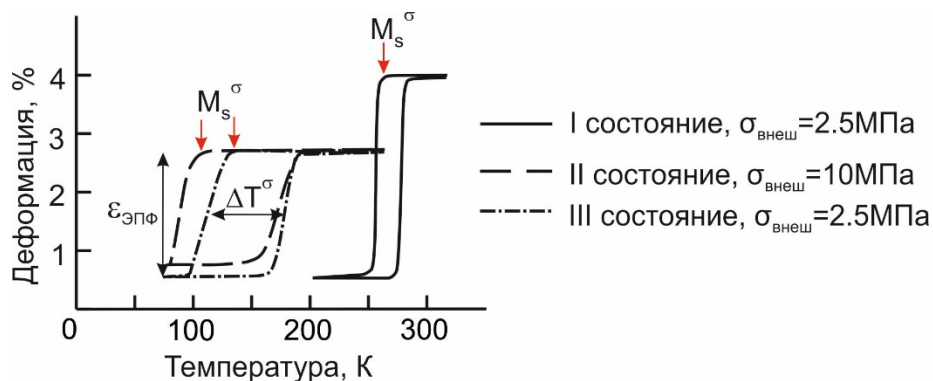


Рис. 1. $\epsilon(T)$ кривые для однофазных (I) и состаренных при 623 К, 15 мин в свободном состоянии (II) и под сжимающей нагрузкой 150 МПа (III) [001]-монокристаллов сплава Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀, полученные в эксперименте при охлаждении/нагреве при минимальных внешних сжимающих напряжениях

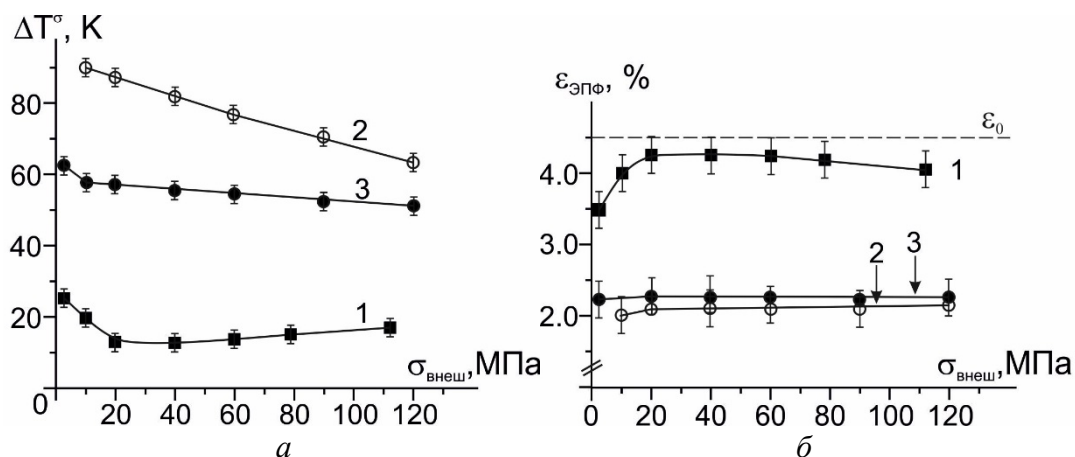


Рис. 2. Зависимости величины температурного гистерезиса ΔT^σ (а) и эффекта памяти формы $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ (б) от уровня приложенных напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$ для однофазных (кривая 1) и состаренных при 623 К, 15 мин в свободном состоянии (кривая 2) и под сжимающей нагрузкой 150 МПа (кривая 3) [001]-монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$

Таблица

Механические и функциональные свойства [001]-монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат., %) в однофазном состоянии (I) и после старения в свободном состоянии (II) и под сжимающей нагрузкой 150 МПа (III)

	M_s^σ (± 2), К	ΔT^σ (± 2), К	$ \varepsilon_{\text{ЭПФ}} $ (± 0.3), %	$ \varepsilon_{\text{СЭ}} $ (± 0.3), %	$T_{1\text{СЭ}}$ (± 2), К	$T_{2\text{СЭ}}$ (± 2), К	$\Delta T_{\text{СЭ}}$ (± 2), К
I	263	25	4.2	4.5	283	573	290
II	107	90	2.0	2.3	203	573	370
III	136	62	2.2	2.4	203	573	370

В-третьих, в однофазных кристаллах минимальные напряжения, необходимые для реализации МП под нагрузкой $|\sigma_{\text{внеш}}|$ равны 2.5 МПа, при старении в свободном состоянии эти напряжения больше в 4 раза, а после старения под нагрузкой $|\sigma_{\text{внеш}}|$ также равны 2.5 МПа. Частицы упрочняют высокотемпературную В2-фазу и препятствуют МП, что способствует увеличению силы трения при движении межфазной границы, по сравнению с состоянием без частиц [4]. Это объясняет понижение M_s^σ и увеличение ΔT^σ и $\sigma_{\text{внеш}}$ в состаренных кристаллах. В состаренных под нагрузкой M_s^σ выше, а ΔT^σ и $\sigma_{\text{внеш}}$ меньше относительно кристаллов, состаренных в свободном состоянии, что может быть связано с внутренними далекодействующими полями напряжений $\langle \sigma \rangle_{\text{вн}}$ от преимущественного варианта частиц в кристаллах, состаренных под нагрузкой. Электронно-микроскопически установлено, что при старении под нагрузкой отдельные варианты частиц γ' -фазы изменяют форму от сферической к неравноосной и это приводит к формированию под нагрузкой одного варианта частиц γ' -фазы неравноосной формы и к появлению внутренних полей напряжений. Эти поля напряжений

облегчают зарождение и рост ориентированного варианта мартенсита под нагрузкой [4, 5].

В-четвертых, в I кристаллах при минимальных $|\sigma_{\text{внеш}}| = 2.5$ МПа величина ЭПФ $|\varepsilon_{\text{ЭПФ}}| = 3.5 (\pm 0.3) \%$, что не достигает $|\varepsilon_0| = 4.5 \%$ для [001]-ориентации при B2–L1₀ МП. Следовательно, при $|\sigma_{\text{внеш}}| = 2.5$ МПа наблюдается смесь самоаккомодирующей структуры L1₀-мартенсита и ориентированного варианта под нагрузкой. Максимальное значение $|\varepsilon_{\text{ЭПФ}}| = 4.2 (\pm 0.3) \%$ наблюдаются при $|\sigma_{\text{внеш}}| = 30$ МПа и с ростом $|\sigma_{\text{внеш}}|$ практически не изменяется (рис. 2, б). Выделение частиц γ' -фазы приводит к уменьшению величины ЭПФ по сравнению с кристаллами без частиц: $|\varepsilon_{\text{ЭПФ}}|^{\text{II}} = 2.0 (\pm 0.3) \%$ и $|\varepsilon_{\text{ЭПФ}}|^{\text{III}} = 2.2 (\pm 0.3) \%$. Частицы сами не испытывают превращение, а деформируются только упруго [4]. Следовательно, уменьшение величины $|\varepsilon_{\text{ЭПФ}}|$ в II и III кристаллах по сравнению с состоянием I определяется уменьшением объема матрицы, испытывающей МП. Оценка величины ЭПФ по соотношению: $|\varepsilon_{\text{ЭПФ}}| = |\varepsilon_0| \times (1-f)$ показывает, что величина $|\varepsilon_{\text{ЭПФ}}|$ в II и III кристаллах с учетом объема, занимаемого частицами, должна быть равна 3.8–4.0 %. Однако экспериментально полученные значения в 2 раза меньше рассчитанных. Следовательно, уменьшение величины ЭПФ при выделении частиц связано не только с уменьшением объема матрицы, испытывающей МП, но и определяется влиянием частиц на зарождение мартенсита под нагрузкой: а) образование ориентированного варианта мартенсита под нагрузкой с максимальным фактором Шмида и б) образование неориентированного мартенсита из-за внутренних напряжений у частиц [4].

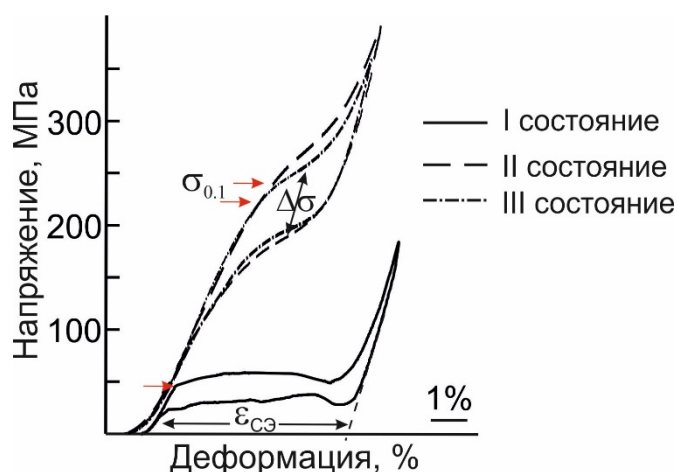


Рис. 3. $\sigma(\varepsilon)$ кривые при $T = 283$ К для однофазных (I) и состаренных при 623 К, 15 мин в свободном состоянии (II) и под сжимающей нагрузкой 150 МПа (III) [001]-монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ при деформации сжатием

Исследования СЭ показали, что как в однофазных I, так и состаренных кристаллах II и III, СЭ наблюдается в широком температурном интервале $\Delta T_{\text{СЭ}} = T_{2\text{СЭ}} - T_{1\text{СЭ}}$ и при высоких температурах при $T \geq 573$ К. В однофазных

кристаллах СЭ наблюдается в интервале от $T_{1CЭ} = 283 (\pm 2)$ К до $T_{2CЭ} = 573 (\pm 2)$ К и $\Delta T_{CЭ} = 290 (\pm 2)$ К. В кристаллах с частицами интервал СЭ увеличивается по сравнению с I кристаллами, СЭ имеет место от $203 (\pm 2)$ К до $573 (\pm 2)$ К не зависимо от условия старения и $\Delta T_{CЭ} = 370 (\pm 2)$ К (табл.). Наблюдение СЭ в широком интервале температур и при высоких температурах в однофазных и состаренных кристаллах связано с высоким уровнем напряжений В2-фазы в [001]-ориентации из-за равных нулю факторов Шмида для действующих систем скольжения $a\langle 100 \rangle \{110\}$ и дополнительным упрочнением В2-фазы частицами γ' -фазы [2, 4]. В I-кристаллах при $T = 283 (\pm 2)$ К МП под нагрузкой развивается с коэффициентом деформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ равным нулю, характеризуется узким механическим гистерезисом $\Delta\sigma = 31 (\pm 3)$ МПа и максимальной величиной СЭ $|\varepsilon_{CЭ}|$ равной 4.5 % (рис. 3). В состаренных II и III кристаллах при $\sigma > \sigma_{0.1}$ В2-L1₀ МП под нагрузкой с самого начала развивается с высоким Θ , величина $\Delta\sigma$ увеличивается, а $|\varepsilon_{CЭ}|$ уменьшается в 1.5–2 раза по сравнению с состоянием I (рис. 3). Для соответствующей термообработки величина СЭ равна по величине значению ЭПФ (табл.).

Увеличение $\Delta\sigma$ и Θ при выделении частиц определяется влиянием частиц на процессы прямого и обратного МП под нагрузкой и вариант-вариант взаимодействием L1₀-мартенсита [4].

Таким образом, на [001]-монокристаллах сплава Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ установлено, что за счет выделения частиц γ' -фазы и вариации условий старения можно управлять температурами мартенситного превращения, величиной обратимой деформации, температурного и механического гистерезисов и температурным интервалом наблюдения СЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-38-00608.

ЛИТЕРАТУРА

1. Effect of oriented γ' precipitates on shape memory effect and superelasticity in Co-Ni-Ga single crystals / I. V. Kireeva [et al.] // Acta Materialia. 2014. V. 68. P. 127–139.
2. Высокотемпературная сверхэластичность в монокристаллах CoNiGa, CoNiAl, NiFeGa, TiNi / Ю. И. Чумляков [и др.] // Известия вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 10. С. 19–37.
3. Pseudoelasticity and cyclic stability in Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ shape memory alloy single crystals at ambient temperature / J. Dadda [et al.] // Physical metallurgy and materials science. 2008. V. 39. P. 2026–2039.
4. Механизмы термоупругих мартенситных превращений в высокопрочных монокристаллах сплавов на основе железа и никелида титана / Ю. И. Чумляков. Томск : Изд-во НТЛ, 2016. 244 с.
5. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Progress in Materials Science. 2005. V. 50. P. 511–678.